

PRODUCTION OF LIQUID CRYSTAL DEVICE

Patent Number: JP2123324
Publication date: 1990-05-10
Inventor(s): OGAWA HIROSHI; others: 02
Applicant(s): DAINIPPON INK & CHEM INC
Requested Patent: ☐ JP2123324
Application Number: JP19880276108 19881102
Priority Number(s):
IPC Classification: G02F1/13; G02F1/1339
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To allow sealing of the circumference of a liquid crystal device simultaneously with formation of a light control layer by providing the light control layer and sealing layer between two sheets of substrates, constituting the light control layer of a liquid crystal material and transparent polymer, forming a continuous phase of the liquid crystal material and allowing the transparent polymer to exist in the form of particles or three-dimensional network in the liquid crystal material.

CONSTITUTION: The polymerizable compsn. or polymerizable sealing material 3 is applied to the peripheral end of one substrate 1 and the light control layer constituting material 5 is applied to the central part of the substrate 1. Another substrate 2 is superposed on the coated surface from above and thereafter, two sheets of the substrates 1, 2 are stuck to each other by exerting pressures to the substrates 1, 2 from both sides until the thickness of the light control layer is equaled to the thickness of spacers to cure the polymerizable compsn. and polymerizable sealing material 3. The light control layer and sealing layer supported between two sheets of the substrates 1 and 2 are provided in such a manner and the light control layer is constituted of the liquid crystal material and the transparent polymer to form the continuous layer of the liquid crystal material and to allow the transparent polymerizable material to exist in the form of particles or three-dimensional network in the liquid crystal material. The sealing of the light control layer simultaneously with the formation thereof are executed in this way.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-123324

⑬ Int.Cl.³

識別記号

庁内登録番号

⑭ 公開 平成2年(1990)5月10日

G 02 F

1/13
1/13391 0 1
5 0 58910-2H
7370-2H

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全8頁)

⑯ 発明の名称 液晶デバイスの製造方法

⑰ 特 願 昭63-276108

⑱ 出 願 昭63(1988)11月2日

⑲ 発 明 者 小 川 洋 千葉県船橋市古作町485
 ⑲ 発 明 者 藤 沢 宣 埼玉県川口市並木4-14-22
 ⑲ 発 明 者 荒 井 義 埼玉県蓮田市東5-8-6-402
 ⑳ 出 願 人 大日本インキ化学工業 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
 株式会社
 ㉑ 代 理 人 弁理士 高橋 勝利

明 細 書

1. 発明の名称

液晶デバイスの製造方法

2. 特許請求の範囲

1. (1)電極層を有していても良い、少なくとも一方が透明な2枚の基板の一方の基板に、

液晶材料及び重合性組成物を含有する調光層構成材料と容易に混合しない重合性組成物又は前記調光層構成材料に難溶性又は不溶性の重合性シール材料を、一方の基板の周端部に塗布すると共に、

調光層構成材料を基板の中央部に塗布する第1工程と

(2) 前記塗布面の上方からもう一方の基板を重ね合わせた後、調光層の厚みがスペーサーの厚みと等しくなるまで2枚の基板の両側から圧力をかけて2枚の基板を貼り合わせる第2工程と

(3) 重合性組成物及び重合性シール材料を混合させる第3工程

から成る、前記2枚の基板の間に支持された調光層及びシール層を有し、前記調光層が液晶材料及

び透明性重合体から成り、前記液晶材料が連続相を形成し、前記透明性重合体が前記液晶材料中に粒子状又は3次元ネットワーク状に存在している液晶デバイスの製造方法。

2. 重合性シール材料が、ポリエスチルアクリレート、エポキシアクリレート又はポリシロキサンシロアクリレートである請求項1記載の液晶デバイスの製造方法。

3. 重合性シール材料の粘度が、5,000 cps以上である請求項1又は2記載の液晶デバイスの製造方法。

4. 重合性組成物及び重合性シール材料を紫外線により重合させる請求項1、2又は3記載の液晶デバイスの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、大面積にをし得る液晶包膜薄膜の製造方法に関するもので、本発明によって得られる液晶デバイスは、視野の遮断、開放及び明りもしくは照明光の透過制限、遮断、透過を電気的また

特開平2-123324 (2)

は熱的に操作し得るものであって、植物の窓やソーウィンドウで視野遮断のスクリーンや、照明コントロールのカーテンに利用されると共に、文字や図形を表示し、高速応答性を以って電氣的又は熱的にその表示を切替えることにより、広告板、案内板、情報表示板等の表示用デバイスとして利用される。

(従来の技術)

電極層を有していても良い、少なくとも一方が透明な2枚の基板の間に支持された調光層を有し、前記調光層が液晶材料及び透明性重合体から成り、前記液晶材料が連続相を形成し、前記透明性重合体が前記液晶材料中に粒子状又は3次元ネットワーク状に存在している液晶デバイス(以下、液晶デバイスという。)は、調光層がほとんど流動性を有していないので、液晶デバイスの周囲をシールしなくても、液晶材料が流れ出すことはないが、調光層の特性及び形状変化による品質の低下を防止するために、液晶デバイスの周囲をシールする必要がある。

方が透明な2枚の基板の一方の基板に、

液晶材料及び重合性組成物を含む調光層構成材料と容易に重合しない重合性組成物又は前記調光層構成材料に難溶性又は不溶性の重合性シール材料を、一方の基板の周縁部に塗布すると共に、

調光層構成材料を基板の中央部に塗布する第1工程と

(2) 前記塗布面の上方からもう一方の基板を重ね合わせた後、調光層の厚みがスペーサーの厚みと等しくなるまで2枚の基板の両側から圧力をかけて2枚の基板を貼り合わせる第2工程と

(3) 重合性組成物及び重合性シール材料を重合させる第3工程

から成る、前記2枚の基板の間に支持された調光層及びシール層を有し、前記調光層が液晶材料及び透明性重合体から成り、前記液晶材料が連続相を形成し、前記透明性重合体が前記液晶材料中に粒子状又は3次元ネットワーク状に存在している液晶デバイスの製造方法を提供する。

基板は、堅固な材料、例えば、ガラス、金属等

従来のシール方法としては、基板間に調光層を形成させた後、エポキシ樹脂等を液晶デバイスの周囲に塗布し、100℃以上の硬化温度で熱硬化性エポキシ樹脂を硬化させる方法を用いていた。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、従来のシール方法では、熱硬化性樹脂の硬化条件として、100℃以上で数時間を経るため、製造工程及び生産効率上の問題点が多かった。シール材料として紫外線硬化性樹脂を用いる方法もあるが、シール性が不十分な場合が多かった。また、従来の方法では、調光層を形成した後、シール材料を塗布、硬化させていたため、シール材料を多量に必要とした。

本発明が解決しようとする課題は、上記の点に鑑み、調光層の形成と同時に液晶デバイスの周囲をシールすることができる液晶デバイスの製造方法を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

本発明は、上記課題を解決するために、

(1) 電極層を有していても良い、少なくとも一

であっても良く、柔軟性を有する材料、例えば、プラスチックフィルム of の如きものであっても良い。そして基板は、2枚が対向して適当な間隔を隔て得るものである。また、その少なくとも一方は、透明性を有し、その2枚の間に挟持される調光層を外界から視覚させるものでなければならない。但し、完全な透明性を必須とするものではない。もし、この液晶デバイスが、デバイスの一方の側から他方の側へ通退する光に対して作用させるために使用される場合は、2枚の基板は共に適宜な透明性が与えられる。この基板には、目的に応じて透明、不透明の適宜な電極が、その全面または部分的に配設されても良い。

但し、プラスチックフィルム of の如き柔軟性を有する材料の場合は堅固な材料、例えば、ガラス、金属等に固定して、本発明の製造方法を用いることが出来る。

2枚の基板間には液晶材料及び透明性固体成分から成る調光層が介在される。尚、2枚の基板間には、通常、周知の液晶デバイスと同様、間隙係

特開平2-123324 (3)

持用のスプレーを介在させるのが望ましい。

スプレーとしては、例えばマイラー、アルミナ等種々の液晶セル用のものを用いることが出来るが、コッドタイプのガラスファイバーが好適である。

基板間隔の均一性を得るためにはスプレーが基板面に均一に分布させることが重要であり、その為には①スプレーが前記調光層構成材料に懸濁、分散させ、スプレーが分散又は沈降しない間に、その懸濁又は分散液を基板の全面に押し広げる方法、又は②あらかじめスプレーを基板上に均一に散布又は基板上にスプレー用突起物を設けておく方法がある。あらかじめ散布しておく方法としては、例えば、スプレーを低沸点で比較的粘性の高いエタノール等の低沸点溶媒に懸濁させ、その懸濁液を基板上に塗布した後、溶媒を乾燥させる方法があり、印刷等の方法で基板面にスプレー用突起物を設ける方法も効果的である。

液晶材料は、単一の液晶性化合物であることを要しないのは勿論で、2種以上の液晶化合物や液

晶化合物以外の物質も含んだ混合物であっても良く、通常この技術分野で液晶材料として認識されるものであれば良く、そのうちの正の誘電率異方性を有するもので好ましい。用いられる液晶としては、ネマチック液晶、スメクチック液晶、コレステリック液晶が好ましい。

液晶材料としては、例えば、4-置換安息香酸イ-置換フェニルエステル、4-置換シクロヘキササンカルボン酸イ-置換フェニルエステル、4-置換シクロヘキササンカルボン酸イ-置換ビフェニルエステル、4-(4-置換シクロヘキササンカルボン酸イ)安息香酸イ-置換フェニルエステル、4-(4-置換シクロヘキササンカルボン酸イ)安息香酸イ-置換フェニルエステル、4-(4-置換シクロヘキササンカルボン酸イ)安息香酸イ-置換シクロヘキササンカルボン酸イ-置換フェニルエステル、4-置換イ-置換ビフェニル、4-置換フェニルイ-置換シクロヘキササン、4-置換イ-置換ターフェニル、4-置換ビフェニルイ-置換シクロヘキササン、2-(4-置換フェニル)-5-置換ピリミジンなどを挙げることができる。

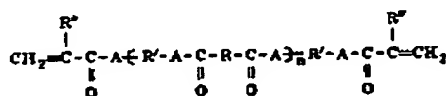
液晶材料は、2枚の基板間で連続相を形成することを要する。液晶材料成分の比率が低いと連続相を形成しにくい。調光層成分に占める液晶材料の比率は、好ましくは80重量%以上であり、より一層好ましくは70~90重量%である(以下、%は重量%を意味する。)

調光層構成材料に用いる重合性組成物としては、高分子形成性モノマー若しくはオリゴマーが挙げられ、硬化によって、液晶材料の連続相中に3次元ネットワークを形成するものであれば良い。

そのような高分子形成性モノマーとしては、例えば、メタレン、クロロメタレン、α-メタルステレン、ジフェニルペンゼン；置換基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、2-エチルヘキシル、オクタシル、ノニル、ドデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、シクロヘキシル、ベンジル、メトキシエチル、ブトキシエチル、フェノキシエチル、アルリル、メタリル、グリシジル、2-ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシプロピル、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル、ジ

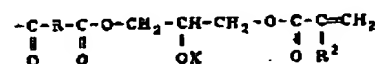
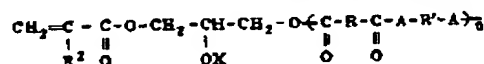
メチルアミノエチル、ジエチルアミノエチル等のとき基を有するアクリレート、メタクリレート又はマレレート；エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,3-ブタレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン及びペンタエリスリトール等のモノ(メタ)アクリレート又はポリ(メタ)アクリレート；酢酸ビニル、酪酸ビニル又は安息香酸ビニル、アクリロニトリル、セチルビニルエーテル、リモネン、シクロヘキセン、ジアルキルマレート、ジアルキルイソフタレート、2-, 3-又は4-ビニルピリジン、アクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-ヒドロキシメチルアクリルアミド又はN-ヒドロキシエチルメタクリルアミド及びそれらのアルキルエーテル化合物、ネオペンチルグリコール1モルに2モル以上のエチレンオキサイド若しくはプロピレンオキサイドを付加して得たジオールのジ

(5) 米国特許第 3,483,104 号明細書及び米
国特許第 3,470,079 号明細書に記載されてい
る一様式



で示されるジアクリル変性（またはジメタクリル変性）ポリアミド化合物。

(9) 特公昭48-37246号明細書に記載されている一般式

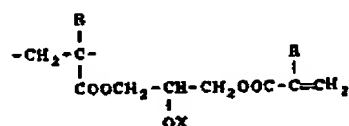


で示されるジアクリル変性（またはジメタクリル変性）ポリアミド化合物。

09 米国特許第 3, 4 8 5, 7 3 2 号明細書に記載されているような飽和又は不飽和の二塩基酸又はその無水物、あるいは必要に応じてそれらとジオールとを反応させて得られる両末端にカルボキシル基を有する化合物に更にグリシジルアクリレートまたはグリシジルメタクリレートとを反応せしめ

ることにより得られるジアクリル変性（又はジメ
タクリル変性）ポリエステル化合物。

00 特公昭48-12075号明細書に記載されていると分子中に一般式、



(ことにおいてXはアシル基又はクレタン基を示し、Rは、H、 CH_3 、Cl又はCNであるものとする。)

で示されるくり返し単位を有する側鎖に不飽和炭
エステル結合を有する(メタ)アクリル共重合体
に基づく化合物。

等を強めることができるが、カプロラクトン変性ヒドロキシビバリン環エステルネオペンチルグリコールジアクリレートが特に好ましい。

重合性組成物を熱外射により重合させる場合には、前層構成材料に重合開始剤を添加する必要

がある。

重合開始剤としては、例えば、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン（メルク社製「ドロキユア1173」）、1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルエタン（チバ・ガイザー社製「イルガキュア184」）、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン（メルク社製「ドロキユア1116」）、ベンジルジメチルケタール（チバ・ガイザー社製「イルガキュア651」）、2-メチル-1-(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モルホリノプロパノン-1（チバ・ガイザー社製「イルガキュア907」）、2,4-ジエチルチオキサントン（日本化薬社製「カヤキュアDBTX」）とp-ジメチルアミノ安息香酸エチル（日本化薬社製「カヤキュアEPA」）との混合物、イソプロピルチオキサントン（ワードアレキソツプ社製「カンタキュア-ITX」）とp-ジメチルアミノ安息香酸エチルとの混合物等が挙げられるが、液状である2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オンは、重合開始剤として最も適当である。

特開平2-123324 (6)

ニルプロパン-1-オンが液晶材料、高分子形成性モノマー若しくはオリゴマーとの相溶性の面で特に好ましい。

調光層構成材料に、任意成分として、遷移移動剤、光増感剤、染料、無機剤等を、前記モノマー、オリゴマー等の種類や、所望の液晶デバイスの性能に合わせて適宜併用することができる。

特に遷移移動剤の併用は、モノマー又はオリゴマーの種類によっては極めて効果的で、光増感の架橋度が高くなり過ぎるのを防止し、それによって、液晶材料が電界に応じて応答し易くされ、低電圧駆動性が発揮される。遷移移動剤の好例は、フタジオールジチオプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキス(ジ-チオプロピオネート)、トリエチレングリコールジメチルカプタン等々である。遷移移動剤の添加量は、使用するモノマー又はオリゴマーの種類によっても異なるが、あまりに少ないと効果が薄く、多過ぎるとデバイスの不透明度が低下して表示のコントラストが悪くなる傾向にあるので好ましくない。その有効量は、モ

ノマー又はオリゴマーに対して0.05～3.0重量%と考えられるが、0.1～2.0重量%が好適である。

重合性シール材料は、高分子形成性オリゴマー又はプレポリマーを含有する重合性組成物であり、基板の両端部に塗布され、2枚の基板間に押し広げられ、調光層構成材料と接触した時点から重合体となるまでの間に、調光層構成材料と容易に混合しない材料が好ましい。そのような重合性シール材料は、5,000 cps 以上の高粘度を有する材料が好ましい。

重合性シール材料としては、例えば、ポリエステルアクリレート、ポリエステルメタクリレート、エポキシアクリレート、エポキシメタクリレート、シロキサンアクリレート、シロキサンメタクリレート及びこれらの誘導体が挙げられるが、シロキサンアクリレート、シロキサンメタクリレート及びこれらの誘導体が、液晶材料との相溶性が低いために、特に好ましい。

重合性シール材料と調光層構成材料が、若干漏

合するよりを相合でも、重合性シール材料と調光層構成材料中の重合性組成物とが同種同系統の材料であれば、液晶デバイスの調光層の特性を大きく変化させることなく、使用できる。また、重合性シール材料と調光層構成材料中の重合性組成物とが同種同系統の材料でない場合でも、重合性シール材料が調光層構成材料中に拡散しない間に重合性組成物及び重合性シール材料を重合させればよく、また、重合性シール材料の粘度を高めるとによって、重合性シール材料の調光層構成材料中への拡散速度を抑制することによっても初期の目的を達成することができる。

基板にかける圧力は、基板間に介在する調光層構成材料の性状によって決められる。特に前記調光層構成材料の粘度により、圧力の大きさが左右される。高粘度なものほど必要とする圧力は大きい。

操作上、圧力が低い方が有利であるが、そのような目的のために種々の減粘化方策をとることが出来る。例えば、粘度を上げること、又、液晶デ

バイスの性能を阻まない範囲で調光層構成材料に極性の小さい低分子量のモノマクリレート等を添加することが有効である。

圧力のかけ方は、基板面全体に均等にかかるようにすることが重要であり、そのように工夫された種々の機械を使うことが出来る。

圧力の上限は誘密及びスパーサーが破壊される迄可能であるが、適切な圧力はスパーサーが2枚の基板に各々接触する迄が好ましい。そのような圧力は、例えば、20mm×20mm角のガラス基板を用いた場合用いる前記調光層構成材料の粘度によって、概ね、以下のようになる。

調光層構成材料の粘度 (c.p.s)	必要圧力 (kg/cm ²)
20	0.5
40	1.3
80	2.9

また、本発明の液晶デバイスの製造方法において、調光層構成材料から成る熱布面の上から重

特開平2-123324(7)

ね合わせる基板が、該塗布面に一部接触した時点から該塗布面に該基板の全面が接触するまでの間に、間欠的に該基板を該塗布面に接近させることにより、調光層中に気泡が混入することを有効に防止することができる。更に調光層構成材料から成る塗布面に重ね合わせる基板を、1~10秒毎に1~50 μm /秒で1~5秒間、該塗布面に接近させる方法が、特に有効である。

これらの時間間隔及び速度の設定にあたっては、作業効率を考慮し、可能な限り短かく又は速いことが望ましい。

重合性組成物を重合硬化させる方法は通常知られている硬化方法であればよく、例えば熱重合放射線重合電子線重合等があげられるが、紫外線照射による重合硬化方法が好適である。

紫外線重合硬化方法において、①硬化温度を前記混合溶液の液晶相-等方性液体相の相転移温度より高温に設定し、②前記混合溶液のUV吸収波長や重合性組成物に応じて、又、基板間隔の厚みにより、重合性に差が生じない程度の強い紫外線

をパルス状に照射することにより、基板間に介在し液晶材料の連続相中に生成する透明性固体成分の3次元ネットワークの網目の大きさを均一化及び大きさのコントロールをし、もって明瞭なしきい値電圧と急峻性をもった液晶表示素子即ち、時分割駆動表示できる液晶デバイスを製造することが出来る。

(作用)

本発明の液晶デバイスの製造方法によれば、調光層の形成と同時にシール層の形成することができるので、液晶デバイスの製造工程を簡略化することができる。また、シール層を10 μm 前後の薄い層として形成するため、重合性シール材料の使用量を大巾に低減できる。更に、重合性組成物及び重合性シール材料の重合方法として紫外線照射による重合方法を用いれば、数秒から数十秒という短時間で効率良くシール層を有する液晶デバイスを製造することができるので、大型の薄型液晶デバイスの製造に適している。

(実施例)

以下、図面を用いて、本発明の製造方法について説明する。

第1図又は第3図(第3図は第1図の平面図である。)において、ガラスファイバー製スプーサー(4)(平均直径14.94 \pm 0.2 μm)をエタノールに0.2g/100ccの濃度で懸濁させた溶液を用いて20 \times 20 cm 四方のガラス基板-1(1)上に塗布した後、エタノールを蒸発乾固させた。次いで、液晶材料として「RO-571」(ロッキン社製ネマチック液晶組成物)80重量部と重合性モノマーとしてポリプロピレングリコールジアクリレート18重量部、ビス(チアクリロキシ(プロピレンオキシ)フェニル)ジメチルメタン4,6重量部及び重合開始剤として2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン0.4部から成る調光層構成材料(5)を基板-1(1)の中央部に塗布し、前記調光層構成材料(5)と潤滑性であり、容易に混合しない重合性シール材料(3)としてビス(4-アクリロキシ

(エチレンオキシ)フェノキシプロピル)ポリジメチルシロキサン(粘度10,000 cps (25 $^{\circ}\text{C}$))を基板-1(1)の周端部に1 mm の巾で塗布した。基板-1(1)の塗布面の上方から基板-1(1)と同一の大きさの基板-2(2)をゆっくりと下降させ、調光層構成材料(5)に接触せしめた。

この段階より、基板-2(2)の下降速度を2ミクロン/秒とし、2秒間隔で1秒ずつ下降するよう制御した。この下降の過程において、基板-1(1)及び基板-2(2)と調光層構成材料(5)との接触面が徐々に拡大されると共に重合性シール材料(3)も押し広げた。

そして、最終的に、上記調光層構成材料(5)及び重合性シール材料が、基板全面に広がった状態で基板間隔をスプーサー(4)に合せよう均等な圧力(0.5 kg/cm^2)を基板にかけ、スプーサー(4)が基板-1(1)及び基板-2(2)の両方に接触した状態(第2図及び第4図(第4図は第2図の平面図である。))で5分間放置した。次いで、光強度40 mW/cm^2 (於365 nm)の紫外

特開平2-123324 (8)

膜を透明な蓋板を通して10秒間照射し、重合性組成物及び重合性シール材料を重合硬化せしめることにより、調光層を形成すると共にシール層を形成し、シールされた液晶デバイスを得た。

(発明の効果)

本発明の液晶デバイスの製造方法によれば、調光層の厚さが均一で、調光層に気泡の混入がなく、調光層の形成と同時に、ピンホール等がないシール層を形成することができるので、液晶デバイスの製造工程を簡略化することができる。

従って、本発明の液晶デバイスの製造方法を用いることによって、視野遮断のスタリオン、録光調節のカーテン、文字や図形の大型表示板等に用いる液晶デバイスを効率的に製造することができる。

4.図面の簡単な説明

第1図及び第2図は、本発明に係わる液晶デバイスの製造方法の過程を示す液晶デバイスの側断面図である。

第3図及び第4図は、本発明に係わる液晶デバ

イスの製造方法の過程を示す液晶デバイスの平面図である。

1…蓋板-1、2…基板-2、3…重合性シール材料、4…スペーサー、5…調光層形成材料。

代理人 弁理士 高 橋 勝 利

